

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A)

平4-121964

⑤ Int. Cl.⁵

H 01 M 4/86
C 04 B 35/50
H 01 M 8/12

識別記号

T

庁内整理番号

9062-4K
8821-4G
9062-4K

④ 公開 平成4年(1992)4月22日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

④ 発明の名称 固体電解質型燃料電池用燃料電極材料

② 特 願 平2-238999

② 出 願 平2(1990)9月11日

⑦ 発 明 者 沢 田 明 宏 神奈川県横浜市金沢区幸浦1丁目8番地1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

⑦ 発 明 者 常 吉 紀 久 士 神奈川県横浜市金沢区幸浦1丁目8番地1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

⑦ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑦ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

〔従来の技術〕

1. 発明の名称

固体電解質型燃料電池用燃料電極材料

2. 特許請求の範囲

- (1) Ni金属をCeO₂に担持させた $x \cdot \text{Ni} \cdot (1-x) \cdot \text{CeO}_2$ ($x = 20 \sim 40 \text{ wt\%}$) で表わされるサーメット組成を有していることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料電極材料。
- (2) Ni金属をCeO₂-ZrO₂、又はCeO₂-YSZの混合物に、添付第1図の斜線部の組成範囲で担持させたサーメット組成(但し、 $20 \sim 40 \cdot \text{Ni} \cdot 80 \sim 60 \text{ CeO}_2$ の範囲及び $40 \sim 60 \cdot \text{Ni} \cdot 60 \sim 40 \text{ ZrO}_2$ 、(又はYSZ)の範囲は除く)を有していることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料電極材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電極材料に関し、特に固体電解質型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cells、以下S O F Cと略す)の燃料電極材料に関する。

S O F Cは、第8図に例示したように固体電解質材料2をはさんで空気電極1と燃料電極4が取り付けられる。なお、3は中間接続子(インタコネクター)、5は多孔性の板又は管状基体である。固体電解質材料2は酸素イオン導電性を有する8モル%のY₂O₃が固溶した安定化ジルコニア(以下Y S Zと略す)が多用されている。空気電極1は高温の酸化雰囲気においても安定で高い導電性を有するペロブスカイト型複合酸化物が、又燃料電極4にはニッケルあるいはY S Zとの熱的整合性を図る上で、ニッケルとジルコニアを混合したサーメットが使用されている。さらに中間接続子3には、La-Cr系ペロブスカイト型酸化物が代表的である。この電池は約1000℃で運転され、供給ガスとして空気極側に空気又は酸素を、燃料極側に水素を使用している。

水素燃料は主に天然ガス等の軽質炭化水素を水蒸気改質したラインを通して供給される。こ

の改質方法としては電池系外で行われる場合（以下、外部改質と記する）と、電池系内で行われる場合（以下、内部改質と記する）の二通りのシステムがある。

内部改質は改質器が不要で、S O F C 周辺の立地面積を縮小でき、水素製造効率をほぼ100%とみなせる他、改質反応の吸熱冷却効果で空気利用率を向上できるといった特徴がある。特に、大規模発電（数百KW～数MW級）にはプラント効率上、内部改質による発電システムが有効となる。

ところで、燃料流路となる燃料極の電極材料には、現在NiとY S Z 又は ZrO_2 を混合させたサーメットが主流である。そのNiの混合量はS O F C 製造方法によって異なるが、一般に電解質基材であるY S Z との熱膨張率のマッチングと集電機能の面から、40～60wt%（体積換算：32～52vol%）とされている。又、NiとY S Z（又は ZrO_2 ）以外の金属と酸化物の組合せによる燃料電極材の実用例はこれまでにない。

属酸化物の添加又はRu金属を数%添加させるといった対策が施行されている。又、供給ガス組成のsteam/カーボン・モル比（以下S/C比と略記）や CO_2 /炭化水素比を増加させることにより炭素の析出を防止している。ところがS O F C の場合、このような従来の方策では種々の問題を生ずる。中でも次の3点が重要な問題となる。第一に、アルカリ土類金属酸化物等の添加は燃料電極材の熱膨張率に影響し、第8図のごとく隣接した構成部材との熱的整合性が図れないこと、第二にS O F C の作動温度が1000℃と高温であるため、添加物と構成部材との固相反応が進行する可能性があること、第三にS/C比の増加は酸素分圧の増大を招き開回路電圧を低下させる他、水蒸気の潜熱ロスにより熱効率を下げるといった問題である。又第一番目の問題点の中では熱膨張率以外に電極バルクの導電性を低下させ、集電機能を阻害することも挙げられる。

以上の観点から内部改質用S O F C 燃料電材

〔発明が解決しようとする課題〕

従来の燃料電極に含まれる金属Niは、天然ガスやナフサをsteamや酸素による合成ガス、さらには水素の製造を工業的に行うための主触媒として公知である。従って、S O F C も燃料電極にNiを使用する場合、電池系内で水素を生成させると同時に発電することは十分可能である。しかし、従来の燃料電極組成では、Niの担持量が通常の改質触媒よりも多いことに加え、担体として酸性のジルコニアを用いていることから、内部改質の場合、発電中、燃料電極表面上に炭素を析出するといった問題がある。さらにこの炭素の析出はS O F C の出力低下を誘発する要因となり、S O F C の耐久性や安定性に影響する。特に通常の改質器と同様、燃料供給口近傍の燃料電極は炭化水素の接触分解によって炭素を最も析出しやすくダメージを受け易い部分である。

工業的な水蒸気改質触媒（Ni- Al_2O_3 ）では炭素析出防止にMgO、CaOなどのアルカリ土類金

としては、低S/C比における炭素析出の防止と熱的・化学的整合性及び集電機能性を全て同時に満足できる素材が必要である。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、まず燃料電極の炭素析出を生ずる要因が、Y S Z 担体の酸性点にあることを推定し、その担体の酸性度を弱める効果と熱膨張率（ α ）がY S Z に近く、しかも高温で導電性のある希土類系酸化物に注目した。このうち、 CeO_2 （酸化セリウム）は Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 等との固溶体で混合導電性（電子と酸素イオンの両導電性）を示すことで知られている。又、 CeO_2 単独でも燃焼ガス中では還元されて、 $CeO_{2-\delta}$ といった非化学量論組成となり、電子導電性の性質を示す。さらに、 CeO_2 は酸性触媒であるものの、その酸性・塩基性の尺度となる電気陰性度はY S Z よりも小さくなることから、相対的に酸性度がY S Z よりも低くなることが予想された。しかも、還元中は上記非化学量論組成より電気的中性条件を保つためCeの価数が+

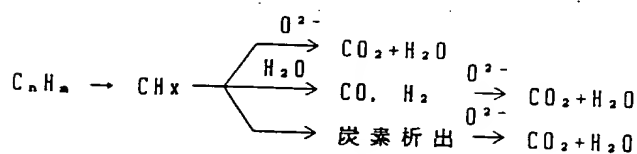
4 から +3 に減少することから塩基性に近い性質も期待される。又 CeO_2 の熱膨張係数 (α) は、 $\alpha = 11.6 \times 10^{-6} \text{m/m}^\circ\text{C}$ であり、YSZ の α ($= 10.5 \times 10^{-6} \text{m/m}^\circ\text{C}$) と比較的近いところにある。そこで CeO_2 を YSZ の代わりに燃料電極の担体に用いたところ、YSZ の熱的・化学的整合性を満足でき、かつ炭素析出を従来よりもはるかに抑制できることが判明し本発明に至った。

すなわち、本発明は

- (1) Ni 金属を CeO_2 に担持させた $x \cdot \text{Ni} \cdot (1-x) \cdot \text{CeO}_2$ ($x = 20 \sim 40 \text{ wt\%}$) で表わされるサーメット組成を有していることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料電極材料。
- (2) Ni 金属を CeO_2 -ZrO₂、又は CeO_2 -YSZ の混合物に、添付第 1 図の斜線部の組成範囲で担持させたサーメット組成 (但し、 $20 \sim 40 \cdot \text{Ni} \cdot 80 \sim 60 \text{CeO}_2$ の範囲及び $40 \sim 60 \cdot \text{Ni} \cdot 60 \sim 40 \text{ZrO}_2$ (又は YSZ) の範囲は除く) を有していることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料

与性小) のなるべく小さい酸化物を使用する方が炭素析出を抑制するのに有効である。

ところで、SOFC の場合は上記の触媒反応と同時に、電気化学的な燃料電極反応が複雑に進行している。その反応スキームを示すと下記の通りである。



SOFC 発電中は、定常的に空気電極側から燃料電極側へ酸素イオンが供給され、 CH_x 、 CO 、 H_2 又はカーボンと反応し CO_2 、 H_2O を生成する。この競争反応で CO 、 H_2 が SOFC の活物質として作用するのが最も燃料電極の過電圧を小さくでき、又 SOFC の安定な高出力化を維持できる。析出した炭素と酸素イオンとの反応は電極の過電圧を著しく高め SOFC の出力を低下させる。又、反応中に Ni の炭化物を形成し燃料電極の腐食劣化につながる。本発明では燃料電極

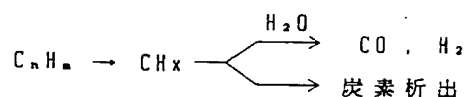
電極材料。

である。

なお、本発明でいう YSZ とは 8 モル % の Y_2O_3 が固溶した安定化 ZrO₂ を意味する。

〔作用〕

一般に改質反応による炭素析出は炭化水素の接触分解又は生成 CO の不均化反応であると言われている。そのメカニズムは Ni 表面上の吸着 CH_x からの逐次的脱水素による強吸着種の重合により炭素を析出するものとされている。従って、改質反応の中間体 CH_x から、次式の競争反応での CH_x の x の値が大きいものほど H_2O との反応性に優れ炭素析出を発生しにくい。そこで



担体から Ni 金属へ電子供与性のある塩基性触媒では CH_x の H の引きぬきをやわらげて x の値を大きくし、 H_2O との反応の活性化を促す作用を示す。従って Ni 触媒の担体には酸性度 (電子供

の改質触媒作用と電気化学的な反応作用を共有し、しかも炭素の析出を抑制できる故、燃料電極の性能を従来よりも向上できるとともに、S/C 比が 1 ~ 3 の範囲でも SOFC の出力を安定に作動させることができる。

〔実施例〕

表 1 に、本発明者らが調製した燃料電極組成を示す。これらの調製方法はいずれも出発原料として NiO、 CeO_2 及び YSZ を所定量秤量し、溶媒に水と水溶性アクリル系分散剤を用いた湿式の混合ボールミルで混合することによった。これを適宜 700℃ 以上の温度で水素還元することにより、Ni- CeO_2 、Ni- CeO_2 -YSZ 系のサーメットを得ることができるが、電極の製造過程においては、まず NiO との混合原料を有機溶媒でスラリー状に分散したものを、YSZ シートにコーティングする。これを 1300 ~ 1500℃ で 2 時間焼成することにより燃料電極を作製した。又燃料電極の特性 (過電圧、界面抵抗) や発生特性を調べるために、第 2 図のような簡単なセ

ルを作製した。第2図中、6はYSZシート、7は燃料電極、8、9は白金電極でそれぞれ参照電極と空気電極である。なお、この特性試験に臨むにあたり、あらかじめ表1で示した各電極組成の導電性と剝離試験を行ない、組成範囲の許容値を確定した。導電率は上記混合原料粉を圧粉成型後、1300～1500℃で2時間焼結し、直方体(3×3×30mm)に切出し直流四端子法によって測定した。測定は温度950℃、40% H₂-N₂ バランス気流中に行なった。又剝離試験はYSZシート上にスラリコートして1300～1500℃で2時間焼成した燃料電極を、1000℃、H₂気流中1時間放置した後、N₂気流中で室温まで冷却し、電極が剝離しているか否か、又は、カッターナイフで容易に剝離するかを基準として行なった。導電率と剝離試験の結果は表1に併せて示す。(導電性は最低1 S・cm⁻¹を基準とし、それ以下は集電機能が困難とみなし、燃料電極材の対象から外した。) 又、比較例として従来のNi-YSZ系燃料電

極についても同様に実施した。

表1の結果より、燃料電極として使用可能な組成範囲は第1図の斜線部に相当する。なお第1図において、カッコ内の数値はNi:CeO₂:YSZ(又はZrO₂)の重量比を示す。

表 1

No	燃料電極組成 (wt%)			導電率/ S cm ⁻¹	剝離試験
	Ni	CeO ₂	YSZ		
1	10	90		0.03	○
2	20	80		12	○
3	30	70		110	○
4	40	60		520	○
5	50	50		720	×
6	20	70	10	8	○
7	25	55	20	10	○
8	25	50	25	1.0	×
9	30	40	30	70	○
10	30	30	40	0.1	×
11	35	20	45	110	○
12	40	10	50	300	○
13	50	10	40	530	○
14	50	5	45	510	○
15	55	5	40	720	○
16	60	5	35	1100	×
17 (比較例)	40		60	280	○
18 (")	60		40	650	○

〔実験例1〕

第2図のセルを用いて、各燃料電極における開回路電圧の経時変化を調べた。第3図、第4図はそのときの結果である。作動温度を1000℃とし、燃料ガスは加湿メタンとし、第3図はS/C=3、第4図はS/C=1の場合を示している。なお、比較燃料ガスとして加湿水素(H₂/H₂O=90/10)を用いた。又、空気電極側には空気を流通した。それぞれ流量は燃料ガスを100 ml/min、空気を400 ml/minとした。

燃料ガスに水素を使用した場合、いずれも開回路電圧の経時変化はほとんどなかった。一方メタンガスを燃料とした場合、開回路電圧は時間と共に低下し、その低下率は比較サンプルである40 wt% Ni-YSZ (No 17) 燃料電極が最も大きくなった。Ni-YSZ系にCeO₂をドープしたNo 9、No 12のサンプル、そしてYSZを完全にCeO₂に代替したNo 3、No 4の順に開回路電圧の低下が抑えられている。

〔実験例2〕

次に、実施例1と同様な条件で、定格動作点（電流： $i = 200 \text{ mA/cm}^2$ ）における出力電圧の経時変化を $S/C = 3$ 及び1について調べ、その結果を第5図に示す。Ni-YSZ系（No 17）は起動して約20時間の間に約0.1V以上の電圧降下がある。しかし、Ni-YSZ系に CeO_2 をドープした系（No 9, No 12）ではこのような初期の電圧降下が抑制され、更にNi- CeO_2 系（No 3, No 4）でも同様に初期の電圧降下が緩和された。 S/C 比が1の場合は、いずれも $S/C = 3$ に比べて出力の低下は著しくなっているが、Ni-YSZ系（No 17）以外は、200時間も、 S/C 比 = 3よりも出力的に上回っている。

〔実験例3〕

1000℃、 S/C 比 = 1（燃料：メタン）のときの、各種燃料電極の過電圧特性試験を実施し、その結果を第6図に示す。ガス流量条件は実施例1と同様である。Ni- CeO_2 系（No 3, 4）サンプルは、1000 mA/cm^2 の電流密度に

系（No 3, 4）、Ni- CeO_2 -YSZ系（No 12）及び比較サンプルとしてNi-YSZ系（No 17）における炭素析出量を示す。 S/C 比が低下するに従って炭素析出量は増加するが、その程度はNi-YSZ系（No 17）が最も著しい。Ni-YSZ系に比べ、 CeO_2 ドープ系（No 3, No 4, No 12）は炭素析出量が少なく明らかに炭素析出を抑制する CeO_2 の担体効果がみられる。

この炭素析出量と実験例1及び2で示したセル電圧の経時変化はよい相関関係にあり、明らかに燃料電極の炭素析出を防ぐことで、電池の性能を安定に維持できることを示している。

〔実験例5〕

次に、Niを ZrO_2 - CeO_2 に担持させた電極材として表2に記載した混合比からなるNo 19, No 20のサンプルを先の製造例に従い試作した。又、No 21は CeO_2 を添加していない比較サンプルである。セルの開回路電圧と出力電圧の耐久試験並びに炭素析出量の測定を上記実験例と同様にして行なった。3票は該セル性能につ

要する過電圧が50 mV程度であるのに対し、Ni-YSZ系（No 17）サンプルは100 mA/cm^2 の電流密度ですでに100 mV以上の過電圧が必要である。このことは、Ni- CeO_2 系がNi-YSZ系に比べ電気化学的な燃料電極反応に要する電圧ロスが小さいことを示している。又No 12のサンプルからNi-YSZ系に CeO_2 をドープしても過電圧を低減できる効果があることを示している。

〔実験例4〕

炭素析出の抑制降下を調べる目的で、表1で代表される燃料電極組成の混合原料粉を用いて S/C 比に対する炭素析出量の測定を赤外燃焼法で実施した。混合原料粉はあらかじめ、電極焼成温度（1300～1500℃、2時間）で処理し、粉碎・整粒した。この整粒粉を800℃で1時間水素還元処理後、同温度で各 S/C 比（ $S/C = 1 \sim 4$ ）の加湿メタンを常圧で20時間流通したサンプルを用いて炭素析出量を計測した。又この時の触媒充填量は4 g、空間速度は5000 h^{-1} とした。第7図はNi- CeO_2

いて運転初期と200時間経過後、又炭素析出量については加湿メタンを20時間流通後の結果を示すものである。

なお、 S/C 比はいずれも $S/C = 3$ で実施した。

この結果からも明らかにNi- ZrO_2 系燃料極に CeO_2 を添加することにより燃料電極上の炭素析出量を抑制し、内部改質型SOFCの耐久性を向上させることができる。

表 2

No	Ni	CeO_2	ZrO_2
19	30wt%	30wt%	40wt%
20	40	10	50
21 (比較例)	40	—	60

表 3

炭素析出量 (wt%)	出力電圧 (V)		開回路電圧 (V)		試料
	0 h	200 h	0 h	200 h	
0.2	0.63	0.63	0.86	0.84	19
0.3	0.64	0.62	0.86	0.78	20
1.8	0.64	0.50	0.87	0.70	21 (比較例)

図は一実験例としてのセルの開回路電圧の経時変化を表わした図表、第5図は一実験例としての定格動作点におけるセルの出力電圧（電流：200 mA/cm²）の経時変化を表わした図表、第6図は一実験例としての燃料電極の分極特性を表わした図表、第7図は一実験例としてのS/C比に対する燃料電極への炭素析出量を表わした図表、第8図は一般のSPFCの一態様の概略図である。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一
代理人 安 西 篤 夫

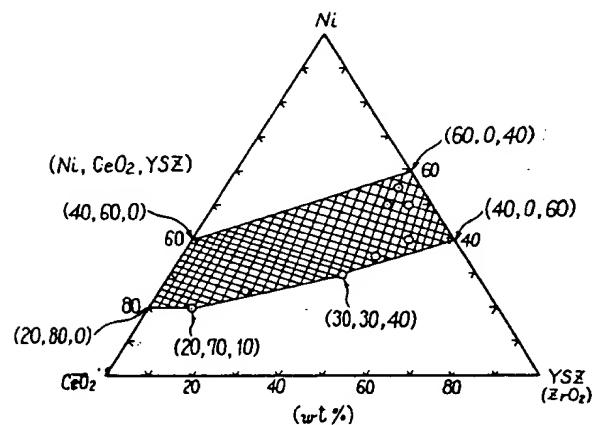
〔発明の効果〕

本発明において、Ni-CeO₂系又はNi-CeO₂-YSZ系電極は、従来のNi-YSZ系よりも改質反応に伴う過電圧を低減でき、しかも炭素の析出を抑制できるため、低S/C比における安定なセル性能と耐久性が向上され、内部改質用SOFCの燃料電極材として有効である。また、CeO₂自身が還元雰囲気中で電子導電性を示すことから、CeO₂をドーピングすることにより、Ni含有量を低減できるため、従来よりもYSZ基体との整合性がさらに改善され、スクリーン平板型SOFC等の制作条件も緩和できるといった効果もある。更に混合導電性を有するSm₂O₃、Gd₂O₃、La₂O₃、Y₂O₃及びCaOなどを固溶させたCeO₂も本発明と同様な効果を示す可能性がある。

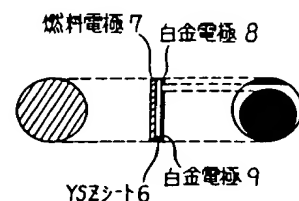
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のNi-CeO₂-YSZ（又はZrO₂）系燃料電極組成の三元組成図、第2図は燃料電極特性及び発電特性を評価するために作製したセルの構成を示す概略図、第3図、第4

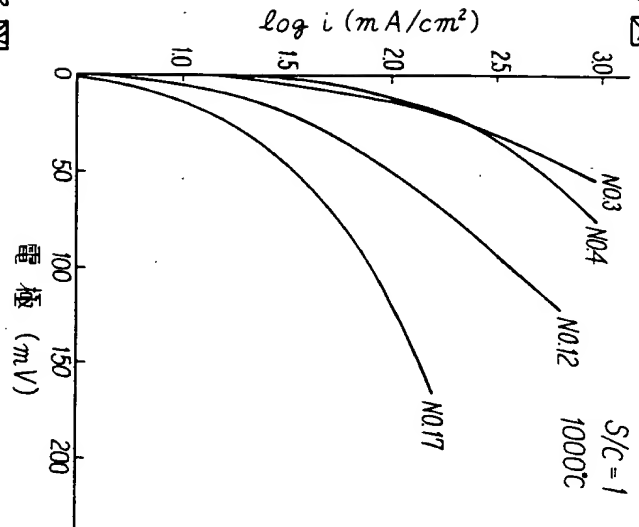
第1図



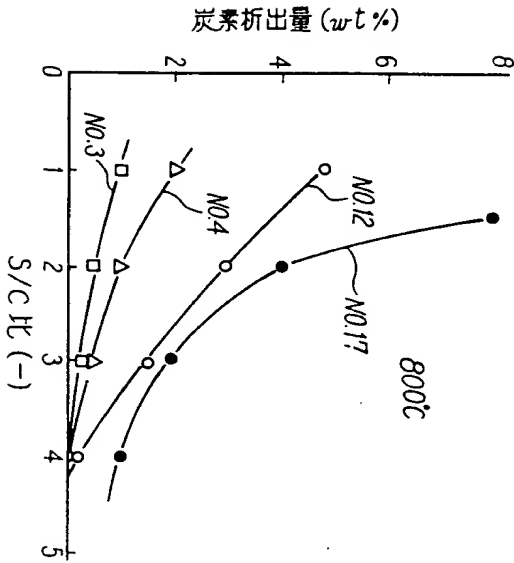
第2図



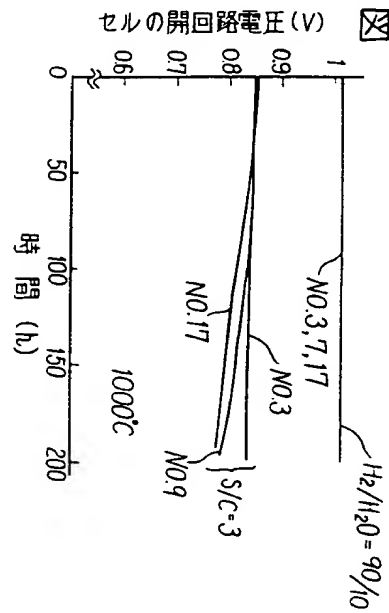
第6図



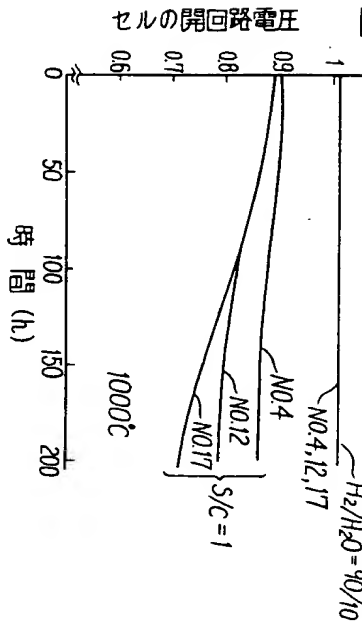
第7図



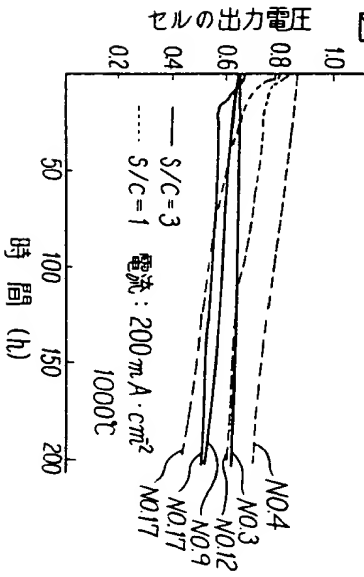
第3図



第4図



第5図



特許庁長官 横 松 敏 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願才238999号

2. 発明の名称

固体電解質型燃料電池用燃料電極材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

名称 (620) 三菱重工業株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号

虎ノ門千代田ビル 電話(504)1894番

氏名 井理士(7179) 内 田 明

(ほか2名)

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正により増加する発明の数

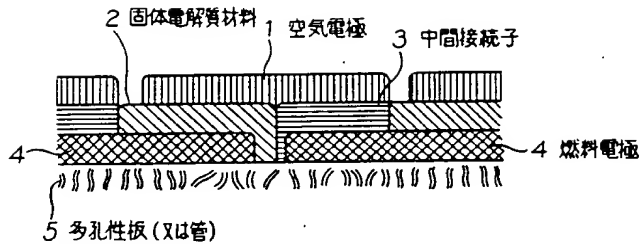
なし

方式
審査

市川



第8図



7. 補正の対象

- (1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
(2) 明細書の「図面の簡単な説明」の欄

8. 補正の内容

(1) 明細書9頁5行の「その反応スチーム…」を「その反応スキーム…」と補正する。

(2) 同10頁19行の「発生」を「発電」と補正する。

(3) 同11頁13~16行の「1000℃～行った。」を次の文章に補正する。

「H₂ 気流中1000℃で一時間還元後、N₂ 気流中で室温まで冷却して、電極の割れ、剥離発生の有無又は引っかかり密着性試験による剥離を基準として行なった。」

(4) 同11頁18行の「1 s · cm⁻¹」を「1 S · cm⁻¹」と補正する。

(5) 同16頁18行の「20時間流通した」を「200時間流通した」と補正する。

(6) 同17頁最下行の「3票」を「3表」と補正する。

(7) 同18頁2行の「20時間」を「200時間」と補正する。

(8) 同20頁11行の「スクリン平板型」を「スラリー

平板型」と補正する。

(9) 同20頁12行の「制作条件」を「製作条件」と補正する。

(10) 同21頁8行の「一般のS P F C」を「円筒型のS O F C」と補正する。